

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. November 2002 (07.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/088593 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: F17C 1/16, 1/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH02/00229

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. April 2002 (25.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
753/01 25. April 2001 (25.04.2001) CH

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: MOSER, Eva, Maria [CH/CH]; Quellenweg
9, CH-8224 Löhningen (CH). RELLER, Armin [CH/DE];
Universitätsstrasse 1, 86159 Augsburg (DE).

(74) Anwalt: BREITER, Heinz; Patentanwälte Breiter +
Wiedmer AG, Seuzachstrasse 2, Postfach 366, CH-8413
Neftenbach (CH).

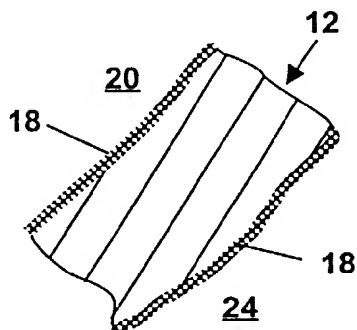
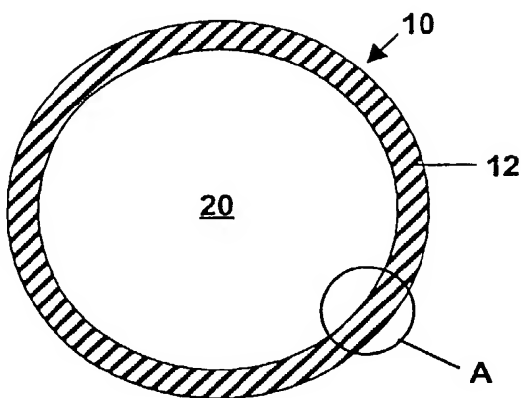
(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT
(Gebrauchsmuster), AT, AU (petty patent), AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (Ge-
brauchsmuster), CZ, DE (Gebrauchsmuster), DE, DK (Ge-
brauchsmuster), DK, DM, DZ, EC, EE (Gebrauchsmuster),
EE, ES, FI (Gebrauchsmuster), FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK (Gebrauchsmuster), SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: GASTIGHT CONTAINER

(54) Bezeichnung: GASDICHTER BEHÄLTER



(57) Abstract: The invention relates to a gastight, pressure-resistant storage and/or transport container (10) for low-molecular, reactive filling media, especially for hydrogen, oxygen, air, methane and/or methanol. Said container has a high filling pressure and is embodied in an essentially rotationally symmetric manner, having at least one connector cap (15) with a sealing device (16). The wall (12) of the container is essentially comprised of a thermoplastic synthetic material having at least one diffusion barrier (18, 19) system and/or a diffusion barrier and anti-corrosion system (18, 19). In order to offer protection for hydrogen and oxygen containers, the diffusion barrier system can be embodied in the form of at least one compact layer and/or can contain finely dispersed, distributed reactive nanoparticles (18) in the wall (12) of the container, in at least one composite film (28) and/or in at least one diffusion barrier layer (18).

(57) Zusammenfassung: Ein gasdichter, druckresistenter Lager- und/oder Transportbehälter (10) für niedermolekulare, reaktive Füllmedien, insbesondere für Wasserstoff, Sauerstoff, Luft, Methan und/oder Methanol, mit einem hohen Fülldruck ist im wesentlichen rotationssymmetrisch ausgebildet und weist wenigstens eine Anschlusskappe (14) mit einer Verschlusseinrichtung (16) auf. Die Behälterwandung (12) besteht im wesentlichen aus einem thermoplastischen Kunststoff mit wenigstens einem Diffusionssperrsystem (18, 19) oder einem Diffusionssperr- und Korrosionsschutzsystem (18, 19). Das Diffusionssperrsystem kann insbesondere zum Schutz von Wasserstoff- und Sauerstoffbehältern als wenigstens eine kompakte Schicht ausgebildet sein und/oder aus in der Behälterwandung (12), in wenigstens einer Verbundfolie (28) und/oder in wenigstens einer Diffusionssperrschicht (18) fein dispers verteilte, reaktive Nanopartikel (18) enthalten.

WO 02/088593 A1



eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Gasdichter Behälter

- 5 Die Erfindung bezieht sich auf einen gasdichten, druckresistenten Lager- und/oder Transportbehälter für niedermolekulare, reaktive Füllmedien, insbesondere für Wasserstoff, Sauerstoff, Luft, Methan und/oder Methanol, mit einem hohen Fülldruck, welcher Behälter im wesentlichen rotationssymmetrisch ausgebildet ist und wenigstens eine Anschlusskappe mit einer Verschlusseinrichtung aufweist.
- 10

Es ist seit langer Zeit üblich, niedermolekulare, reaktive Medien, insbesondere Gase wie Wasserstoff, Sauerstoff und Luft, in dickwandigen Metallflaschen mit einer gesicherten Verschlusskappe abzufüllen, zu lagern und/oder zu transportieren. Derart können grosse Gasmengen auf engstem Raum konzentriert und über lange Zeit verlustfrei gelagert und sicher transportiert werden. Erst vor dem Gebrauch wird auf die Verschlusskappe einer Metallflasche ein Druckreduzierventil aufgesetzt.

15

20 Dickwandige Metallflaschen aus Stahl haben jedoch den Nachteil, dass sie im Vergleich zum gespeicherten Inhalt äusserst schwer sind. Der Ersatz von Stahlflaschen durch entsprechende Aluminiumflaschen war bezüglich des Gewichts ein erster wichtiger Schritt in die richtige Richtung, trotzdem besteht das erwähnte Missverhältnis Inhalt - Gebinde in vermindertem Umfang weiter.

25

Die US 4073400 A beschreibt einen derartigen Gasbehälter aus einem Metall, vorzugsweise aus Aluminium oder Stahl, welcher eine äussere Schutzschicht aus einem faserverstärkten Harz/Polymer aufweist. Wahlweise ist innenseitig zusätzlich eine Korrosionsschutzschicht aufgebracht, welche ebenfalls aus einem faserverstärkten Harz/Polymer besteht. Selbstverständlich ist bei diesem Metallbehälter kein Diffusionsschutz notwendig.

30

Auch die DE 3821852 A1 beschreibt eine Druckgasflasche aus einem metallischen Innenbehälter und umfangseitigen, glasfaserverstärkten Kunststoffschichten. Diese als Treibmittelbehälter für Kraftfahrzeuge gedachte Druckgasflasche eignet sich für Fülldrucke bis 340 bar. Dank der Metallflasche bestehen
5 keine Diffusionsprobleme, beim Einsatz einer korrosionsfesten Aluminiumlegierung für den Innenbehälter auch keine Korrosionsprobleme.

Seit der Erdölkrise spielt Erdgas eine zunehmende Rolle, sowohl im Heizungs-, als auch im Fahrzeugsektor. Die französische Firma Ullit S.A., F-36400 La
10 Châtre, bietet ultraleichte Hochdruckflaschen für Erdgasfahrzeuge an, welche im wesentlichen aus einem einstückigen thermoplastischen Wickelkörper bestehen. Diese Flaschen mit 126 Liter Inhalt und einem Betriebsdruck von 200 bar werden batterieweise in ein Fahrzeug eingebaut und dienen als Treibstoffreserve. Bei den Kunststoffflaschen, auch Kunststoffcompositflaschen,
15 handelt es sich um einen im Vergleich zu Metallflaschen völlig neuen Typ von Gasbehältern im Hochdruckbereich. Kunststoffflaschen haben ein sehr geringes Gewicht, sind nicht korrosionsanfällig, zeigen keine Wechsellastermüdung und sind insbesondere für höhermolekulare Gase, z.B. Erdgase, hinreichend dicht.

20 In der WO 00/66939 A1 wird die Herstellung eines zweischichtigen Gasdruckbehälters aus Kunststoff beschrieben. Ein Innenbehälter aus Kunststoff wird zur Erhöhung der Benetzungs- und Adhäsionseigenschaften in Rotation vorbehandelt. Nach dem Aufbringen eines Klebers wird spirallinienförmig ein faserverstärktes Wickelband aufgebracht, welches sehr gut auf dem Innenbehälter
25 klebt und eine wirkungsvolle Druckverstärkung bildet. Es werden weder Diffusions- noch Korrosionsprobleme beschrieben oder erwähnt.

Eine bezüglich eines Gasdruckbehälters für hohe Drucke völlig gattungsfremde doppelwandige Wärmespeicherflasche (Thermosflasche) aus Kunststoff nach
30 der US 3921844 A weist in bekannter Weise die Wärmestrahlung reflektierende Silberschichten auf, welche auch als Diffusionsbarrieren wirken. Das Vakuum zwischen der Doppelwandung mit vergleichsweise sehr geringer Wandstärke

kann so langfristig aufrechterhalten und die Wärmekonvektion unterbunden werden. In einem Druckbehälter wäre eine solche Doppelwandung mit dazwischen liegendem Vakuum nicht nur unsinnig, sondern kontraproduktiv.

5 Die Erfinder haben sich die Aufgabe gestellt, einen gasdichten, druckresistenten Lager- und/oder Transportbehälter der eingangs genannten Art zu schaffen, welcher bei erniedrigtem Eigengewicht medienspezifisch undurchlässig und/oder wenn nötig korrosionsfest ist.

10 Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass die Behälterwandung im wesentlichen aus einem thermoplastischen Kunststoff mit wenigstens einem Diffusionssperrsystem oder einem Diffusionssperr- und Korrosionsschutzsystem besteht. Spezielle und weiterbildende Ausführungsformen des Behälters sind Gegenstand von abhängigen Patentansprüchen.

15

Der Begriff „Diffusionssperrschicht“ umfasst sowohl auf der Behälterwandung abgeschiedene Schichten, als auch auf der Behälterwandung auf- oder in diese eingebrachte Folien, mit oder ohne funktionale Schicht/en. Eine Diffusionssperrschicht kann auch gleichzeitig oder ausschliesslich Korrosionsschutzschicht sein, ohne dass dies jedesmal speziell erwähnt wird. Alle Arten von Diffusionssperrschichten haben bevorzugt einen etwa gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie die Behälterwandung.

20

Ein „Diffusionssperrsystem“ oder ein „Korrosionsschutzsystem“ kann eine kompakte Schicht und/oder dispergierte, passive oder reaktive Nanopartikel umfassen. Reaktive Nanopartikel reagieren chemisch mit einem permeierenden Gas, passive Nanopartikel adsorbieren (speichern) dieses.

25

Kunststoffbehälter mit hohen, d. h. im Bereich von wenigstens 50 - 100 bar liegendem Fülldruck, weisen die in der Branche üblichen Aussenmasse und -formen auf. Sie sind bevorzugt im wesentlichen zylindrisch ausgebildet und haben im Bereich ihrer Längsachse ein- oder beidseitig eine Verschlusskappe mit

30

einem Verschluss üblicher Bauart. Die Mantellänge von Grossbehältern liegt zweckmässig im üblichen Bereich von 1 bis 6 m, der Innendurchmesser beträgt bis 40 cm, insbesondere etwa 35 cm, der Fülldruck liegt bei vorzugsweise wenigstens 150 bar, insbesondere wenigstens 250 bar. Die auch von der Erfindung umfassten tragbaren Medizinalflaschen für Patienten beispielsweise sind wesentlich kleiner ausgebildet.

Die Stabilität und der Berstdruck des Behälters können wesentlich erhöht werden, wenn der thermoplastische Kunststoff der Behälterwand, welche beispielsweise aus Polyethylen, Polypropylen, Acetylbutadienstyrol, Polyamid, Polyvinylacetat oder einem Polyester besteht, mit einem zugfesten Material armiert ist, bevorzugt mit Kohlenstoff-, Glas- oder Keramikfasern, aber auch mit Stahldrähten.

Je nach Aggressivität und Permeationsfähigkeit des Füllmediums und der Aussenatmosphäre ist eine Diffusionssperrschicht innerhalb und/oder ausserhalb der Behälterwandung angeordnet, gegebenenfalls auch oder nur in dieser Wandung selbst.

- Bei aggressivem Füllmedium in einem in inerter Atmosphäre gelagerten Behälter ist nur eine innenliegende Diffusionssperrschicht notwendig, oder die Wandung eines Wasserstoffbehälters enthält dispergierte, reaktive Nanopartikel.
- Ist ein Behälter mit aggressivem Füllmedium in einer korrosiven Atmosphäre gelagert, ist auch eine aussenliegende Diffusionssperrschicht appliziert, welche gleichzeitig Korrosionsschutzschicht ist.
- Bei einer gegenüber einem reaktiven Füllmedium inerten Behälterwandung kann eine Diffusionssperrschicht in diese Wandung integriert werden, beispielsweise durch Coextrusion oder entsprechende Wickeltechnik, beides ist an sich bekannt, oder die Wandung eines Wasserstoffbehälters enthält dispergierte, passive oder reaktive Nanopartikel.

Wenigstens eine Diffusionssperrschicht kann nach zwei grundsätzlich verschiedenen Methoden auf die Behälterwandung aufgebracht werden:

- als vorzugsweise 10 bis 1000 μm dicke Verbundfolie mit einer Diffusionssperrschicht im engeren Sinn von vorzugsweise höchstens etwa 500 μm , insbesondere höchstens etwa 20 μm , Dicke,
- durch Abscheiden aus der Gasphase, mit oder ohne chemische Reaktion, auch als Dünnschicht im Bereich von 10 bis 600 nm, insbesondere bis 100 nm. Dieses Abscheiden kann direkt auf die Behälterwandung und/oder auf eine nachträglich auf oder in die Behälterwandung aufgebrachte Trägerfolie erfolgen.

Der aussenseitige Folienauftrag erfolgt beispielsweise durch Wickeln, vorzugsweise mit starkem Überlappen von spirallinienförmig aufgetragenen Folienbändern, durch Längsauftrag einer Folie, wiederum mit starkem Überlappen der Seitenränder oder durch Aufbringen einer schrumpfenden oder auf massverschweissbaren Folie. Die Innenbeschichtung bzw. Innenauskleidung mit einer Folie zur Herstellung der Diffusionssperrschicht erfolgt durch die Einführung eines auf Mass zugeschnittenen Beutels mit den der Behälterinnenseite entsprechenden Dimensionen, wobei entsprechend dem Behälter eine oder zwei Öffnungen vorgesehen sind. Der eingeführte Beutel wird im Bereich des Einfüllstutzens befestigt, z.B. durch Ankleben oder Festklemmen durch Anschrauben.

Das Aufbringen oder Einextrudieren einer Metallfolie, in der Regel eine Aluminium- oder eine Stahlfolie, als Diffusionssperrschicht erfolgt vorzugsweise als Verbundfolie. Eine Verbundfolie aus einer 9 μm dicken Aluminiumfolie mit einer einseitig oder zwei beidseitig auflaminierten oder aufextrudierten Kunststofffolien LLDPE (Polyethylen niederer Dichte mit linearer Struktur) von beispielsweise etwa 100 μm Dicke ist für alle erwähnten Verfahren genügend reissfest.

Es können auch reine Kunststoff-Verbundfolien bzw. -Multischichten aufgebracht oder einextrudiert werden, z.B. LLDPE (100 μm) / OPP (20 μm) / PVA

(14 μm) / OPP (20 μm) LLDPE (100 μm). OPP ist orientiertes Polypropylen, PVA (= PVAL) Polyvinylalkohol. Die PVA-Schicht kann auch mit einer SiO_x - oder DLC-Schicht (Diamond Like Carbon) versehen sein.

- 5 Ein erfindungsgemässer Behälter, bzw. eine darin eingebrachte Folie, kann auch mit einer oder mehreren Diffusionssperrschichten, die aus der Gasphase abgeschieden sind, geschützt werden. Die Abscheidung aus der Gasphase erfolgt in an sich bekannter Weise mit oder ohne chemische Reaktion in der Gasphase, auch als Co-Deposition von Materialien. Konkrete Beispiele sind das
- 10 Verdampfen mit Lichtbogen (Arc) und das Kathodenzerstäuben (Sputtern). Weitere Beispiele sind die Abscheidung mit Laser, Elektronen-, Ionen- oder Molekularstrahlen oder thermischer Einwirkung, jeweils mit oder ohne Plasmaanregung sowie mit oder ohne Magnetfeldunterstützung, und Plasmaspritzen. Die abgeschiedenen Schichten bilden eine Diffusionssperrschicht, welche wo
- 15 nötig auch die Korrosionsschutzschicht ist.

- Falls ein erfindungsgemässer Kunststoffbehälter oder eine auf- bzw. einzubringende Folie eine metallische oder keramische Diffusionssperrschicht haben soll, ist oft eine Vorbehandlung vorteilhaft, um die Haftung dieser Diffusions-
- 20 sperrschicht zu erhöhen. Die Vorbehandlung erfolgt zweckmässig mit einer Plasma-Aktivierung der zu behandelnden Oberfläche oder mit einer hauchdünnen polaren Plasmaschicht von deutlich $< 1 \mu\text{m}$. In einem ersten Fall wird die Beschichtung direkt anschliessend an die Aktivierung abgeschieden, in einem zweiten Fall kann die polare Schicht jahrelang die Oberflächenspannung der
- 25 Kunststoff-Oberfläche auf $>50 \text{ mN/m}$ oder falls notwendig sogar auf $>70 \text{ mN/m}$ stabilisieren.

- Bei der Plasma-Aktivierung zur Vorbehandlung werden mit einer Radiofrequenz-Entladung (RF) in einem Gemisch aus Edelgasen (Ar, He), sauerstoff-
- 30 haltigen und/oder stickstoffhaltigen Monomergasen zugeführt, z.B. werden mit CO_2 , O_2 , N_2 , NO_x und/oder NH_3 , gute Ergebnisse erreicht. RF beinhaltet Tieffrequenz, Hochfrequenz sowie Höchstfrequenz.

Die Plasma-Aktivierung wird seit langem industriell angewendet, beispielsweise als Corona-Entladung oder Niederdruck-Entladung.

- 5 Beispiele: - Während weniger als 1 min wird ein Kunststoffsubstrat mit Ar und wenig O₂ beaufschlagt, bei 200 - 2000 W, 13.56 MHz oder 2.45 GHz, kontinuierlich oder gepulst.
- Während weniger als 1 min wird ein Kunststoffsubstrat mit Edelgase enthaltendem NH₃ beaufschlagt, bei Hoch- oder Niederfrequenzentladung. Sehr gute Ergebnisse werden so für die Adhäsion von Al auf Polypropylen erhalten.
- 10

Bei einer Plasmabeschichtung als Vorbehandlung werden Gemische aus den Edelgasen Ar und He und/oder je nach zu erreichender Oberflächenspannung Gemische, z. B. aus den Monomergasen CO₂, O₂, N₂, NO_x, NH₃, CH₃OH, CH₄, CH₃CN und C₂H₂, zugeführt. Für langzeitstabile hydrophile Bedruckschichten wird auf die WO 99/39842 verwiesen, nach welcher für eine polare Beschichtung ein wasserfreies Prozessgas eingesetzt wird, das mindestens je eine auch substituierte Kohlenwasserstoffverbindung mit bis zu acht C-Atomen und ein anorganisches Gas enthält.

15

20

Beispiel: Eine Plasmabeschichtung als Vorbehandlung wird mit einem Gemisch aus gleichen Teilen von: Ar, C₂H₂, NO₂ und CO₂ durchgeführt. Dies ergibt eine Oberflächenspannung von > 60 mN/m.

25 Eine apolare Diffusionssperrschicht d.h. mit Barrierewirkung, kann auch direkt, d. h. ohne Vorbehandlung, mittels Plasmapolymerisation aufgebracht werden, beispielsweise als 0,01 bis 1 µm dicke amorphe DLC Kohlenwasserstoffschicht (Diamond Like Carbon). Diese ist auf der Basis von Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut, hat einen Gehalt von je 20 bis 80 at % der beiden Elemente, und je 0,01 bis 6 at % wenigstens eines Elementes der Gruppe, bestehend aus Sauerstoff, Stickstoff, Fluor, Chlor, Brom, Bor und Silizium enthält. Diesbezüg-

30

lich wird auf die WO 00/32938 verwiesen (Tabelle, Pos. E).

Anschliessend an die vorbeschriebene Vorbehandlung wird eine eigentliche Diffusionssperrschicht, z. B. eine metallische, organische metallhaltige und/oder keramische Schicht, abgeschieden. Im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen die metallischen Schichten auch Bor und Silizium. Es stehen hier mehrere an sich bekannte Verfahren und Kombinationen daraus zur Auswahl. Die meisten eignen sich zur Aussenbeschichtung des Behälters, aber nur beschränkt zur Innenbeschichtung. Allenfalls müssen technische Details angepasst werden, wie die Vergrösserung der Mündung und/oder die Miniaturisierung der Quelle.

Für die Abscheidung einer submikron dicken Diffusionssperrschicht auf der Behälterwandung oder auf einer ein- bzw. aufzubringenden Folie eignet sich die Verwendung der plasmaunterstützten Beschichtungsprozesse besonders gut, weil die Substrattemperatur niedriger gehalten werden kann, und eine gute Haftung der Schicht zum Substrat durch eine adhäsionsfördernde Wechselwirkung mit dem Plasma erreicht wird. Hinzu kommt, dass durch eine gezielte Variation der Plasmaparameter, die Prozessgase eingeschlossen, eine Schichtstruktur erreicht wird, welche die jeweiligen Dehnungen des Behälters hinreichend mitmacht.

Wirkungsvolle keramische Diffusionssperrschichten bestehen beispielsweise aus Al_2O_3 , TiN , TiC , Si_3N_4 , SiC , ZrO_2 , Cr_2O_3 , SiO_x und/oder SiO_xNy .

Ein erfindungsgemässes Diffusionssperrsystem umfasst nach einer Variante für einen Wasserstoff-Behälter in der Behälterwandung, in der Diffusionssperrschicht und/oder in einer Verbundfolie mit der Diffusionssperrschicht feindispers verteilte, passive Nanopartikel zur Speicherung von Wasserstoff oder reaktive Nanopartikel zur chemischen Reaktion mit Wasserstoff. Diese Nanopartikel beinhalten vorzugsweise Ti , Pd , Fe , Al , Mg , Mg_2Ni , TiC , TiO_2 , Ti_3Al , TiN , Ti_2Ni , LaNi_5H_6 , Graphit, Silikate und/oder kohlenstoffhaltige Nanoröhren. Die Nano-

partikel können auch in eine Matrix eingebettet sein, beispielsweise passive TiN-Nanopartikel oder aktive Ti-Nanopartikel in eine Si_3N_4 -Matrix einer Korngrösse von höchstens einigen μm . Analog können Ti- und/oder TiC-Nanopartikel in eine SiC-Matrix, oder Ti und/oder TiO_2 Nanopartikel in eine SiO_2 -Matrix eingebettet sein. Für andere reaktive Gase, z.B. Sauerstoff, bestehen analoge Diffusionssperrsysteme (Tabelle, Pos. I).

Reaktive Nanopartikel reagieren chemisch mit einem die Behälterwandung diffundierenden Gas, z.B. Al-Nanopartikel mit Sauerstoff zu Al_2O_3 . Passive, d.h. nicht reaktive Nanopartikel adsorbieren ein durch die Behälterwandung diffundierendes Gas, z.B. Ti-Nanopartikel H_2 . Sie können in verschiedenster geometrischer Form eingebaut sein und eine physikalische Diffusionssperre bilden.

Eine Wasserstoff speichernde Komponente muss so gewählt werden, dass der Ausdehnungskoeffizient bei der Wasserstoffaufnahme und die Partikelgrösse auf die Behältermasse und die Druckvariationen abgestimmt sind.

Beispiele für Systeme von Diffusionssperrschichten:

- Funktionales Schichtsystem 1: Behälter und Folie, Sperrschicht innen und/oder aussen

Es erfolgt eine Plasma-Aktivierung eines Kunststoffsubstrates, um die Adhäsion zur folgenden Beschichtung zu erhöhen. Eine metallische Aluminiumschicht wird durch PVD (Physical Vapor Deposition) aufgebracht. Die PVD erfolgt beispielsweise durch Kathodenzerstäubung (Sputtern) und/oder Lichtbogenverdampfung innen und aussen, thermische und Elektronenstrahlverdampfung aussen. Wird diese Metallschicht anschliessend mit einem Plasmaprozess oxidiert, z.B. mittels RF-Entladung, so bildet sich eine definierte zusätzliche Al_2O_3 -Schutz- und Diffusionssperrschicht an der Oberfläche. Dies ist z. B. für einen Methanol-Behälter unerlässlich, falls innenseitig keine weitere Schutzschicht abgeschieden wird.

- Funktionales Schichtsystem 2: Behälter oder Behälter mit Folie, Sperrschicht vorzugsweise innen

5 Eine DLC-Schicht wird direkt, ohne Vorbehandlung, als Diffusionssperrschicht, welche auch als Schutzschicht wirkt, auf ein Kunststoffsubstrat abgeschieden. Um die notwendige Flexibilität zu erreichen, wird über die Prozessführung eine Gradientenschicht von polymerartig bis diamantartig, bzw. von elastisch bis dicht, hergestellt. Das elektrisch nichtleitende Substrat mit
10 dem Schichtmaterial ermöglicht die induktive Einkoppelung der Radiofrequenz in den Behälter.

Separat oder zusätzlich zu wenigstens einer Sperrschicht können über die Gasphase mit metallorganischen Komponenten metallhaltige Nanopartikel
15 (z.B. Al, Ti, Mg) fein dispers verteilt auf der/in die Behälterwandung oder in eine einzubringende Folie abgeschieden werden, welche den durchdiffundierenden Wasserstoff oder Sauerstoff absorbieren und/oder speichern.

- Funktionales Schichtsystem 3: Behälter und Folie, Sperrschicht innen (Lichtbogen, Kathodenzerstäubung) und/oder aussen (Lichtbogen/ Kathodenzerstäubung/PA reaktive Elektronenstrahl-Verdampfung).
20

Es erfolgt eine Plasmavorbehandlung eines Kunststoffsubstrates, um die Oberfläche ggf. zu glätten und die Adhäsion zur folgenden Beschichtung zu erhöhen. Eine keramische Schicht aus Al_2O_3 , SiO_x , SiON , TiO_2 und/oder
25 ZrO_2 kann mit den vorerwähnten PVD-Methoden, Lichtbogen (Arc), reaktiver Kathodenzerstäubung (Sputtern) und plasmaaktivierter reaktiver Elektronenstrahl-Verdampfung abgeschieden werden. Eine sandwichartige Struktur der Diffusionssperrschicht, welche insgesamt völlig gasundurchlässig ist, aber doch die Dehnung des mechanisch belasteten Behälters unbeschadet übersteht, kann durch Variation der Prozessparameter erreicht
30 werden, z.B. eine dichte, harte Schicht oder eine weiche, dehnbare Schicht.

Durch Co-Deposition oder durch zusätzliche Verwendung eines Molekularstrahls können metallhaltige (elementare) Nanopartikel in die Schicht eingebaut werden.

5

Zusätzlich kann mit plasmaangeregter (metallorganischer) chemischer Vakuumabscheidung aus der Gasphase (PE(MO)CVD) eine dünne Diffusions-sperrschicht, nämlich eine DLC-Schicht mit oder ohne passive/aktive Nanopartikel oder eine dünne keramische Schicht, beispielsweise aus SiO_2 , Al_2O_3 und/oder Si_3N_4 , mit oder ohne passive/aktive Nanopartikel, auf das Kunststoffsubstrat abgeschieden werden. Bezüglich der DLC-Schichten von submikroner Dicke mit metallischen Nanopartikeln, d.h. Partikeln im nm-Bereich von höchstens 50 % der Schichtdicke entsprechender Grösse, wird trotz der andern Funktion auf die WO 01/55489 und die nachfolgende Fig. 9 verwiesen.

15

- Funktionales Schichtsystem 4: Behälter und Folie, Sperrschicht innen und/oder aussen

20

Eine Sperrschicht umfasst einen sandwichartigen, bis siebenschichtigen Aufbau, z.B. von folgenden Schichten: Polymer – Metall – Polymer – Metalloxid – Polymer, nämlich: UV-gehärtetes Polyacrylat (1-5 μm) / Al (10-1000 nm) / Polyacrylat (0,5 μm) / TiO_2 (10-100 nm) / Polyacrylat (0,5 μm). Die Metall- und die Metalloxidschicht sind aufgedampft. Anstelle der TiO_2 -Schicht kann auch eine DLC, SiON und/oder Al_2O_3 abgeschieden werden. Damit ist die Dehnbarkeit der Beschichtung gewährleistet. Dickere Schichten könnten z.B. mit Plasmaspritzen abgeschieden werden (Tabelle, Pos. H).

25

- 30 - Funktionales Schichtsystem 5: Behälter, Sperrschicht vorzugsweise innen

Als Vorbehandlung erfolgt ein Auftrag einer Polymerschicht, beispielsweise

aus Polypropylen, von einem oder wenigen μm Dicke, um wenn nötig die Oberfläche zu glätten, welche zusätzlich plasmaaktiviert werden kann, um die Adhäsion zur folgenden Beschichtung zu erhöhen. Dann werden mehrere metallische und/oder keramische „ziegelartige“ Strukturschichten aufgetragen, z.B. Schichtsilikate. Eine abschliessend aufgetragenen polymerartige Schutzschicht gewährleistet die Bewegungsfreiheit der ziegelartigen Struktur. Beispielsweise können auch flüssigkristalline Polyester (LCP) biaxial gereckt werden und erzeugen dabei eine blätterartige Struktur.

- 10 - Funktionales Schichtsystem 6: Behälter, Sperrschicht innen und/oder aussen

Eine Kombination von zwei verschiedenen Abscheideverfahren, der plasmaangeregten (metallorganisch) chemischen Vakuumabscheidung aus der Gasphase (PE (MO) CVD) und der physikalischen Dampfabscheidung aus der Gasphase (PVD), vorzugsweise Kathodenzerstäubung, führt zu einer Composit-Diffusionssperrschicht aus einem anorganischen und einem organischen Material oder aus verschiedenen anorganischen Materialien. Die anorganische Komponente ist ein Metall (z.B. Aluminium oder Titan) oder eine Keramik (z. B. Si_3N_4 oder Al_2O_3), die organische Komponente ein Plasmapolymer aus hochvernetztem Kohlenwasserstoff oder aus einem copolymerisierten Kohlenwasserstoff mit Sauerstoff und/oder Stickstoff.

Ein fliessender Übergang, d. h. ein Gradient, kann durch Variation der Prozessparameter oder mit inkorporierten Partikeln erreicht werden.

Für niedermolekulare, reaktive Medien, insbesondere für Wasserstoff, Sauerstoff, Methan und/oder Methanol, werden erfindungsgemäss gasdichte Tanksysteme geschaffen. Ein druckresistenter Kunststoffbehälter mit einem für Fahrzeuge wesentlich niedrigerem Gewicht wird innen und/oder aussen mit einer hochwirksamen Diffusionssperrschicht ausgekleidet, welche den Austritt des Füllmediums auch in geringsten Mengen verhindert und dessen Lagerung unter

gesetzlichen Sicherheitsspezifikationen gewährleistet ist.

Die Kombination der Eigenschaften von geeigneten Metallfolien, Kunststofffolien und Beschichtungen erlaubt, ein solches vielseitig einsetzbares Hochbarriere-Foliensystem herzustellen. Für die Innenbeschichtung oder -auskleidung von Kunststoffbehältern ist eine dimensionsunabhängige funktionelle Abstimmung des Hochbarriere-Foliensystems auf die jeweiligen Spezifikationen des Füllmediums erforderlich. Mit anderen Worten kann für jedes Füllmedium die geeignetste Folienkombination eingelegt, Schicht abgeschieden oder die geeignetsten Nanopartikel in die Behälterwandung integriert werden.

Bei einer direkten Beschichtung des Kunststoffbehälters können die Beschichtungsverfahren auf die jeweilige Dimension hochskaliert werden. Bei besonders aggressiven Füllmedien kann die Art und Kombination der Schichten entsprechend angepasst werden. Beispielsweise kann bei einer Diffusionssperrschicht aus Aluminium eine weitere Schicht aufgebracht werden, wenn Methanol als Füllmedium eingesetzt wird.

Schliesslich liegt ein weiterer Vorteil der Erfindung bei der Wiederverwertung des Kunststoffbehälters. Die Diffusionssperrschicht kann abgetrennt werden, besteht aus einem äquivalenten Material wie der Behälter oder hat einen derart geringen Massenanteil, dass dieser bei der Wiederverwertung nicht ins Gewicht fällt.

Die Erfindung wird anhand von in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispielen, welche auch Gegenstand von abhängigen Patentansprüchen sind, näher erläutert. Es zeigen schematisch:

- Fig. 1 eine Axialschnitt durch einen Behälter,
- 30 - Fig. 2 einen Radialschnitt gemäss II-II in Fig. 1,
- Fig. 3 - 6 Varianten von Details der Behälterwandung im Bereich A von Fig. 2,

- Fig. 7, 8 Querschnitte durch vorgefertigte Hochbarriere-Folienverbunde,
- Fig. 9 einen Querschnitt durch submikrone Diffusionssperrschichten mit und ohne Nanopartikel, und
- Fig. 10 eine Reaktionskammer zur Plasmaaktivierung und Herstellung von Diffusionssperrschichten.

Ein in Fig. 1 und 2 dargestellter, gasdichter, druckresistenter Lager- und/oder Transportbehälter, im folgenden kurz Behälter 10 genannt, hat die international üblichen Standardmasse. Die mit einer nicht sichtbaren Diffusionssperrschicht ausgerüstete Behälterwandung 12 besteht ausschliesslich aus Kunststoff, wobei diese Wandung beispielsweise mit einer an sich bekannten Wickeltechnik hergestellt ist. Auf wenigstens einer Stirnseite, im vorliegenden Fall beidseitig, sind metallische Anschlusskappen 14 ausgebildet, welche sich auf einen wesentlich kleineren Durchmesser verengen und coaxial in je eine lediglich blockförmig dargestellte Verschlusseinrichtung 16 übergehen, welche im Bereich der Längsachse L gehalten werden kann. Abgesehen von der nicht erkennbaren, nachfolgend dargestellten Diffusionssperrschicht sind sowohl der Behälter 10 für zahlreiche Füllmedien 20 als auch dessen Herstellung auf breiter Basis bekannt.

20

In der Ausführungsform gemäss Fig. 3 weist die Behälterwandung 12 innenseitig eine Diffusionssperrschicht 18 auf, welche bei einem aggressiven Füllmedium 20 zugleich Korrosionsschutz ist. Die Diffusionssperrschicht 18 wird beispielsweise aufgebracht durch Einlage eines Beutels aus einer Metall- Kunststoffverbundfolie oder durch Abscheidung aus der Gasphase.

25

Bei der Variante nach Fig. 3a sind in der Behälterwandung 12 eines Wasserstoffbehälters fein dispers angeordnete, passive und reaktive Nanopartikel 19 eingelagert, die als Diffusionssperrsystem wirken. Diese Partikel im nm-Bereich sind in der Regel als Cluster, Plättchen (z.B. Graphit, Schichtsilikate) oder auf Kohlenstoff basierende Röhren ausgebildet. Auch die Aussenatmosphäre 24 ist nicht aggressiv, es ist kein Korrosionsschutz notwendig. Die Behälterwandung

30

12 nach Fig. 3b dagegen begrenzt ein Füllgut 20 mit einer aggressiven Komponente, weshalb zusätzlich zu Fig. 3a eine Diffusionssperrschicht 18 eingelegt oder abgeschieden ist. Die passiven Nanopartikel sind wie in Fig. 3a so stark vergrößert gezeichnet, dass deren geometrische Form erkennbar ist.

5

Nach der Ausgestaltung gemäss Fig. 4 ist die Diffusionssperrschicht 18 auf der Aussenseite der Behälterwandung 12 aufgebracht. Diese ist gegenüber dem Füllmedium 20 inert. In der Behälterwandung 12 sind zugfeste Fasern 22 angedeutet, im vorliegenden Fall handelt es sich um Stahlfasern, in andern Fällen um Fasern 22 aus Kohlenstoff, Glas oder Keramik. Die Behälterwandung 12 aus Kunststoff ist in der Regel mit zugfesten Fasern 22 armiert, einfachheitshalber sind diese jedoch nur in Fig. 4 eingezeichnet.

Bei aggressiver Aussenatmosphäre 24 wirkt die aussenliegende Diffusionssperrschicht 18 gleichzeitig als Korrosionsschutz. Die Barriere ist beispielsweise als organische Diffusionssperrfolie auf der Basis von Kunststoffpolymeren aufgeschumpft, auf Mass verschweisst oder als Schicht aus der Gasphase abgeschieden.

Beim Vorliegen eines aggressiven Füllmediums 20 und einer ebenfalls aggressiven Aussenatmosphäre 24 ist gemäss Fig. 5 innen- und aussenseitig der Behälterwandung 12 je eine Diffusionssperrschicht 18 aufgebracht.

Ist weder das Füllmedium 20 noch die Aussenatmosphäre 24 aggressiv oder ist die Behälterwandung 12 gegen beide Medien 20, 24 völlig inert, kann wenigstens eine Diffusionssperrschicht 18 wie in den Fig. 3 bis 5 aufgebracht sein. Wie in Fig. 6 dargestellt, kann die Diffusionssperrschicht 18 jedoch auch in die Behälterwandung 12 integriert werden, so dass diese zweigeteilt ausgebildet ist.

30

Im Querschnitt gemäss Fig. 7 ist eine vorgefertigte Diffusionssperrschicht 18 dargestellt, welche aus einer Metallfolie 26, der eigentlichen Barriere, und einer

einseitig auflaminierten Kunststoffolie 28 besteht. Diese Verbundfolie verleiht der Metallfolie 26 die beim Auftragsverfahren notwendige mechanische Reissfestigkeit.

- 5 In der Verbundfolie gemäss Fig. 8 mit einer vorgefertigten Diffusionssperrschicht 18 ist eine Metallfolie 26 oder eine PVA-Folie mit hoher Sperrwirkung beidseits mit einer aufextrudierten Kunststoffolie 28 geschützt. In der einen Kunststoffolie 28 sind fein dispergierte, passive und reaktive Nanopartikel 19 eingelagert, welche je nach Konstitution den durchdiffundierenden Wasserstoff
10 und/oder Sauerstoff aufnehmen.

- In Fig. 9 ist im Schnitt eine Diffusionssperrschicht 18 einer submikronen Dicke d dargestellt, welche innen- oder aussenseitig der Behälterwandung 12 angeordnet sein kann. Mit Blick auf den sehr hohen Vergrösserungsfaktor erscheint die
15 Behälterwandung 12 eben, obwohl sie in der Praxis zylindermantelförmig ausgebildet ist.

- Eine die Diffusionssperrschicht 18 bildende organische oder anorganische Schichtmatrix 30 enthält wie Fig. 3a, 3b und 8 feindispers inkorporierte passive
20 oder reaktive Nanopartikel 19, welche eine wesentlich unter der Schichtdicke d liegende Korngrösse haben, z. B. $< (0,1 \text{ bis } 0,2) \cdot d$. Diese Diffusionssperrschicht 18 wird ausgehend von wenigstens einem, auch substituierten Kohlenwasserstoff und/oder einer metallhaltigen Komponente hergestellt (PVD-, PE-CVD-Verfahren).

- 25 Zwischen der Behälterwandung 12 und der Diffusionssperrschicht 18 ist eine metallische Zwischenschicht 34 angeordnet, welche als weitere Diffusionssperrschicht wirkt.

- 30 Fig. 10 zeigt eine Reaktionskammer 36 mit einer Auswahl von Beschichtungsmöglichkeiten für einen Behälter 10, dem Substrat. Dieser Behälter zeigt im Querschnitt eine Behälterwandung 12 und ein Behältergewinde 11.

- Im peripheren Bereich der im wesentlichen zylinderförmig ausgebildeten Reaktionskammer 36 ist eine Mikrowellenquelle 38 angeordnet, welche von einem Generator 64RF mit Radiofrequenz versorgt wird. Für die Plasmavorbehandlung und/oder Plasmabeschichtung kann die Mikrowellenentladung (GHz) 38 oder eine Radiofrequenzentladung (kHz, MHz) 66 im zentralen Bereich der Reaktionskammer 36 eingekoppelt werden, mit beiden Quellen können Innen- und/oder Aussenbehandlungen der Behälterwandung 12 durchgeführt werden.
- 10 Weiter ist im zentralen und im peripheren Bereich der Reaktionskammer 36 je eine kathodische Zerstäubungsquelle 40, 40' angeordnet, welche bei Bedarf einfach zu einer Lichtbogenquelle 42, 42' umbaubar ist. Wiederum können beide Quellen 40, 42 bzw. 40', 42' mit Targetmaterial 41 zur Aussen-, wie für die Innenbeschichtung des als Substrat eingesetzten Behälters 10 verwendet werden. Für die Aussenbeschichtung mit der Lichtbogenquelle 42' ist ein Filter 60 installiert.

Als weitere, in Fig. 10 nicht dargestellte Energiequellen für die Abscheidung von metallhaltigen Komponenten, Bor und Silizium eingeschlossen, welche in reaktiver Gasphase zu Metalloxiden oxidiert werden, können auch eine Elektronenstrahlquelle oder eine thermische Verdampfungsquelle eingesetzt werden. Vorzugsweise werden alle Methoden mit Plasma zusätzlich angeregt.

Die Reaktionskammer 36 ist über einen Pumpstutzen 52 evakuierbar. Über ein Vakuumventil 48 führt eine Unterdruckleitung zu einer leistungsstarken Vakuumpumpe 50. Zusätzlich ist eine innere Pumpvorrichtung 54 angeordnet.

Die Gasversorgung der Reaktionskammer 36 erfolgt über mehrere Gaseinlässe 44, welche über je ein Gasregulierventil 46 zur Mikrowellenquelle 38, in den Behälter 10 selbst, in den zentralen und peripheren Bereich der Reaktionskammer 36, auch hinter den Lichtbogenfilter 60 und in die Zerstäubungsquelle 40' bzw. in die Lichtbogenquelle 42', welche gegenüber der Mikrowellenquelle

38 angeordnet sind, führen. Der Innendruck der Reaktionskammer 36 wird im Zusammenwirken mit einer Vakuum-Messvorrichtung 56 geregelt.

Ausserhalb der Reaktionskammer 36, im Bereich des Pumpstutzens 52 und gegenüberliegend, sind kräftige Spulen 58 zur Erzeugung eines Magnetfeldes angeordnet. Als Stromquellen dienen mehrere Generatoren 64, welche die Reaktionskammer 36 mit Wechselstrom in Radiofrequenzbereich RF, von Tieffrequenz bis Höchsthfrequenz, und/oder mit Gleichstrom DC versorgen. Über zwei Prozesswahlschalter 62 kann die jeweils gewünschte Position angesteuert oder
5 manuell eingestellt werden. Ein oberer, auf das Targetmaterial 41 einwirkender Prozesswahlschalter 42 hat eine Position für einen Radiofrequenzgenerator 64_{RF} und einen Gleichstromgenerator 64_{DC}, ein unterer, mit dem Behälter 10 verbundener Prozesswahlschalter 62 eine Position B für einen Gleichstrom-Radiofrequenzgenerator 64_{DC/RF}, den Generator für Bias, F für den nicht geerdeten
10 Anschluss und E für die Erde. Der Behälter 10, das Substrat, kann also auf Erde E, Vorlegespannung B oder offen F (floating point) gelegt werden.

Die Beschichtung eines Substrates, sei es der Behälterwandung 12 oder einer auf diese aufzubringende Folie 28, kann in einer Reaktionskammer 36 gemäss
20 Fig. 10 oder in einer beliebigen anderen Reaktionskammer erfolgen, beispielsweise durch Lichtbogen, Kathodenzerstäubung, plasmaaktivierte Verdampfung, Ionenplattieren, Plasmaspritzen und/oder Radiofrequenzentladung. Alle diese Prozesse können mit einer reaktiven Gasphase und/oder mit Magnetfeldern verstärkt werden.

25 Die Verwendungsmöglichkeiten des erfindungsgemässen Behälters sind ausserordentlich vielfältig. Für grosse Behälter sind gasdichte Tanksysteme, insbesondere Wasserstoffbehälter in automobilen Fahrzeugen, von besonderer Bedeutung. Kleinbehälter eignen sich insbesondere zur Beatmung von Patienten
30 oder von Insassen geschlossener stationärer oder mobiler Räume, z.B. von Flugzeugpassagieren.

In der nachfolgenden Tabelle wird die Permeabilität von beschichteten Folien und Folienverbunden aufgelistet. Die letzten drei Beispiele betreffen handelsübliche, unbeschichtete Folien und sind schattiert aufgeführt.

Tab.: Permeabilität von beschichteten Folien und Folienverbunden

Substrat-Beschichtung / Folie (Schichtdicke-Foliendicke / [µm])		OXTR ^a 0% r.F. [ccm/m ² ·d·bar]	OXTR ^b 85% r.F. [ccm/m ² ·d·bar]	WVTR ^c 90% r.F. [g/cm ² ·d]	He rel. to O ₂	He rel. to H ₂	Riss- dehnung ^d [%]
A	PET-DLC (12-0.02)	< 1.0	< 0.8	< 0.1*	40	2	> 1.8
B	OPP-DLC (12-0.07)	< 75	< 93	< 0.2			> 2.5
C	PVAL-DLC (12-0.03)	< 0.9	< 0.7	< 0.1*			> 2.2
D	Polycarbonat-DLC (12-0.07)	< 1.5	< 1.1	< 0.2			> 2.1
E	PET-O-DLC (12-0.01) 3.4 at% Sauerstoff in DLC-Matrix	< 1.5	< 1.1	< 2.4			> 2.9
F	PET-Ti-DLC (12-0.06) 7.8 at% Titan in DLC-Matrix	< 1.8	< 1.5	< 0.3			> 3.1
G	PET-Au-DLC (12-0.09) 9.6 at% Gold in DLC-Matrix	< 1.3	< 1.1	< 0.3			> 2.7
H	PET-SiON (12-0.02)	< 1.0	< 1.0	< 0.3			> 1.9
I	PET-TiAlN in Si ₃ N ₄ -Matrix (12-0.08)	< 1.2	< 1.1	< 0.2			> 2.5
K	PET-DLC-PPpolar (12-0.05- 0.01)	< 0.9	< 0.7	< 0.2			> 2.2
L	PET-DLC-PPpolar - Hybridpolymer (12-0.04-0.01-3)	< 0.5*	< 0.5*	< 0.1*			> 2.5
M	PET-PAA-DLC-PAA-DLC- PAA-DLC-PAA (12-0.5-0.03-0.2-0.04-0.2-0.03-0.3)	< 0.5*	< 0.5*	< 0.1*			> 3.6
N	PE/Al/PE Verbund (100/7/100)	< 0.5*	< 0.5*	< 0.1*			-
O	OPP/PVAL-DLC/PE Verbund (20/14-0.05/65)	< 0.5*	< 0.5*	< 0.1*			-
PET (Mylar, DuPont) 12		133	106	17	42	2	-
PVAL (Bovlon) 14		0.3	-	150	15	9	-
OPP 20		1700	1900	1.4	6	111	-

*Messgrenze

Legende und Abkürzungen

- a: Sauerstoff-Durchlässigkeit [ccm/(m²·d·bar)]: ASTM D 3985-95 bei 23 °C und 0% rel. Feuchtigkeit
- b: Sauerstoff-Durchlässigkeit [ccm/(m²·d·bar)]: ASTM D 3985-85 bei 23 °C und 85% rel. Feuchtigkeit
- c: Wasserdampf-Durchlässigkeit [g/m²·d]: ASTM F1249-90 Standard Test Method bei 23 °C und 90% rel. Feuchtigkeit (American Society for Testing and Materials, 1997)
- d: Rissdehnung in [%]: Bildung von Mikrorissen in der Schicht auf einer Folie

DLC	Diamond Like Carbon, plasmapolymerisierte amorphe Kohlenwasserstoffschicht(auch: a-C:H)
PPpolar	plasmapolymerisierte polare Schicht
PAA	Polyacrylat
PET = PETP	Polyethylenterephthalat, Polyethylenglykoltterephthalat, Polyester
OPP	orientiertes Polypropylen
PVAL = PVA	Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylether
Hybridpolymer	Anorganisch-organisches Hybridpolymer (bsp. ORMOCER®)

Patentansprüche

1. Gasdichter, druckresistenter Lager- und/oder Transportbehälter (10) für niedermolekulare, reaktive Füllmedien, insbesondere für Wasserstoff, Sauerstoff, Luft, Methan und/oder Methanol, mit einem hohen Fülldruck, welcher
5 Behälter (10) im wesentlichen rotationssymmetrisch ausgebildet ist und wenigstens eine Anschlusskappe (14) mit einer Verschlusseinrichtung (16) aufweist,
10 dadurch gekennzeichnet, dass

die Behälterwandung (12) im wesentlichen aus einem thermoplastischen Kunststoff mit wenigstens einem Diffusionssperrsystem (18, 19) oder einem Diffusionssperr- und Korrosionsschutzsystem (18, 19) besteht.
2. Behälter (10) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er für einen Fülldruck von wenigstens 150 bar, vorzugsweise wenigstens 250 bar, ausgelegt ist, und die Behälterwandung (12) im wesentlichen aus Polyethylen, Polypropylen, Acetylbutadienstyrol, Polyamid oder einem Polyester besteht und wahlweise auch armiert ist.
3. Behälter (10) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Diffusionssperr- (18, 19) oder Diffusionssperr- und Korrosionsschutzsystem (18, 19) vollflächig als wenigstens eine kompakte Schicht ausgebildet ist, wobei deren Dicke vorzugsweise höchstens etwa 500 μm , insbesondere höchstens etwa 20 μm , bei abgeschiedenen oder aufgedampften Dünnschichten bevorzugt 10 – 600, insbesondere bis 100 nm, beträgt.
4. Behälter (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Diffusionssperrschichten (18) je nach Aggressivität und Permeationsfähigkeit des Füllmediums (20) und der Aussenatmosphäre (24) innerhalb, ausserhalb und/oder in der Behälterwandung (12) selbst angeordnet

sind.

5. Behälter (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Diffusionssperrschicht (18) eine vorgefertigte Metallfolie (26), vorzugsweise als Metall-Kunststoff-Verbundfolie (26, 28), oder eine reine Kunststoff-Verbundfolie auf- und/oder eingebracht, eine keramische, borhaltige, siliziumhaltige und/oder metallhaltige Schicht, auch eine mit einer Kunststoffschicht geschützte Schicht, oder eine reine Kunststoffschicht aufgetragen ist.
6. Behälter (10) nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein auf die Innenmasse des Behälters(10) zugeschnittener Beutel aus einer Metall-Kunststoff-Verbundfolie (26, 28) oder einer reinen Kunststoff-Verbundfolie mit entsprechend einer oder zwei Öffnungen in den Behälter (10) eingeführt ist und an der Innenseite der Behälterwandung (12) anliegt, und/oder auf der Aussenseite der Behälterwandung (12) eine Verbundfolie aus Kunststoff auf Mass verschweisst ist.
7. Behälter (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass inner- und/oder ausserhalb der Behälterwandung (12) eine plasmapolymersierte, apolare oder polare organische Diffusionssperrschicht (18) auf Kohlenwasserstoff-Basis aufgetragen ist.
8. Behälter (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Diffusionssperrschicht (18) auf eine vorgängig plasmabehandelte und/oder geglättete Behälterwandung (12) aufgebracht ist.
9. Behälter (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Diffusionssperrsystem (19) in der Behälterwandung (12), in wenigstens einer Verbundfolie (26, 28) und/oder in wenigstens einer Diffusionssperrschicht (18) feindispers verteilte, passive oder reaktive Nanopartikel (19) zur Adsorption von oder zur Reaktion mit permeierendem Gas umfasst,

- welche Nanopartikel (19) vorzugsweise Titan, Palladium, Eisen, Aluminium, Magnesium, Mg_2Ni , TiC , TiO_2 , Ti_3Al , TiN , Ti_2Ni , LaNi_5H_6 , Graphit, Schichtsilikate und/oder kohlenstoffhaltige Nanoröhren umfasst.
10. Behälter (10) nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel (19) in eine Matrix eingebettet sind, insbesondere reaktive Ti- oder passive TiN-Nanopartikel in eine Si_3N_4 -Matrix oder passive TiO_2 -Nanopartikel in eine SiO_2 -Matrix.

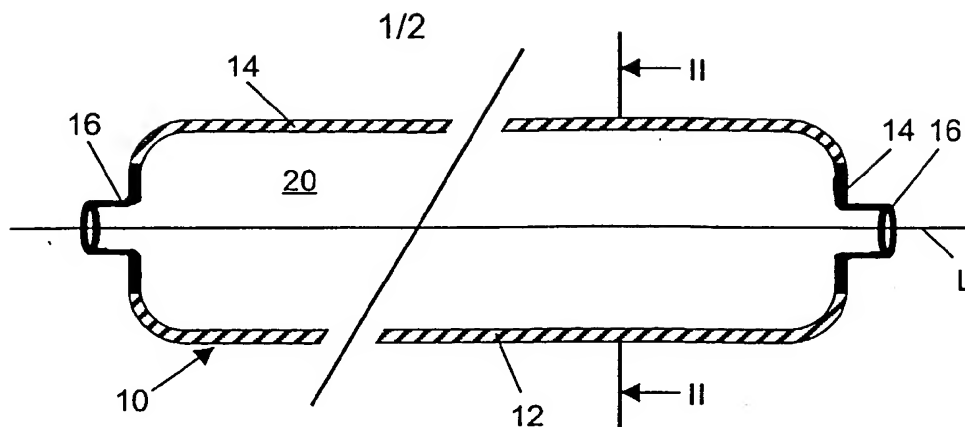


Fig. 1

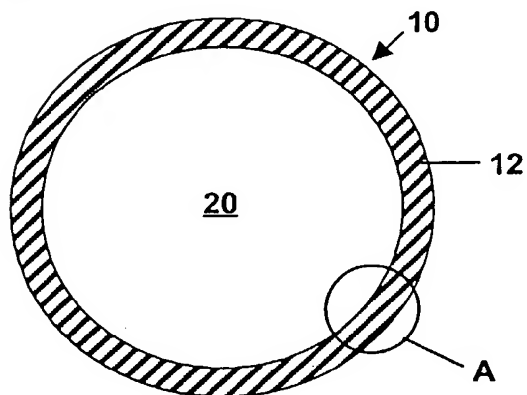


Fig. 2

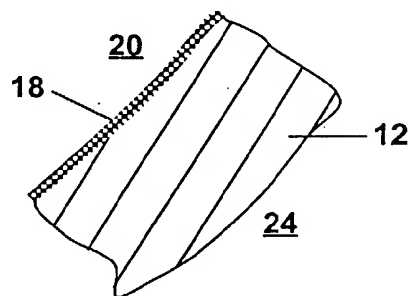


Fig. 3

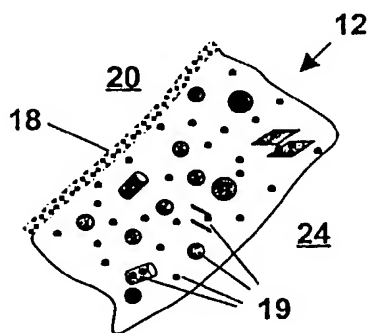


Fig. 3b

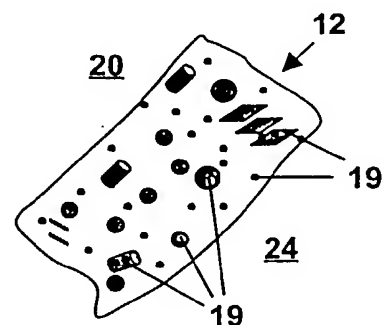


Fig. 3a

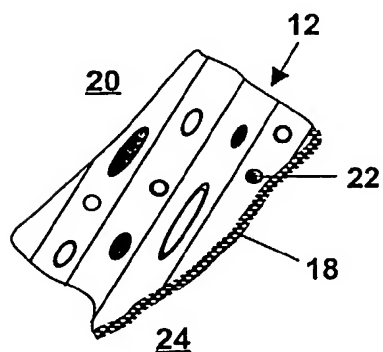


Fig. 4

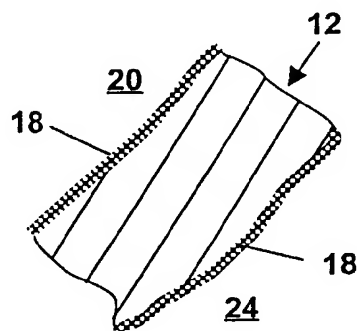
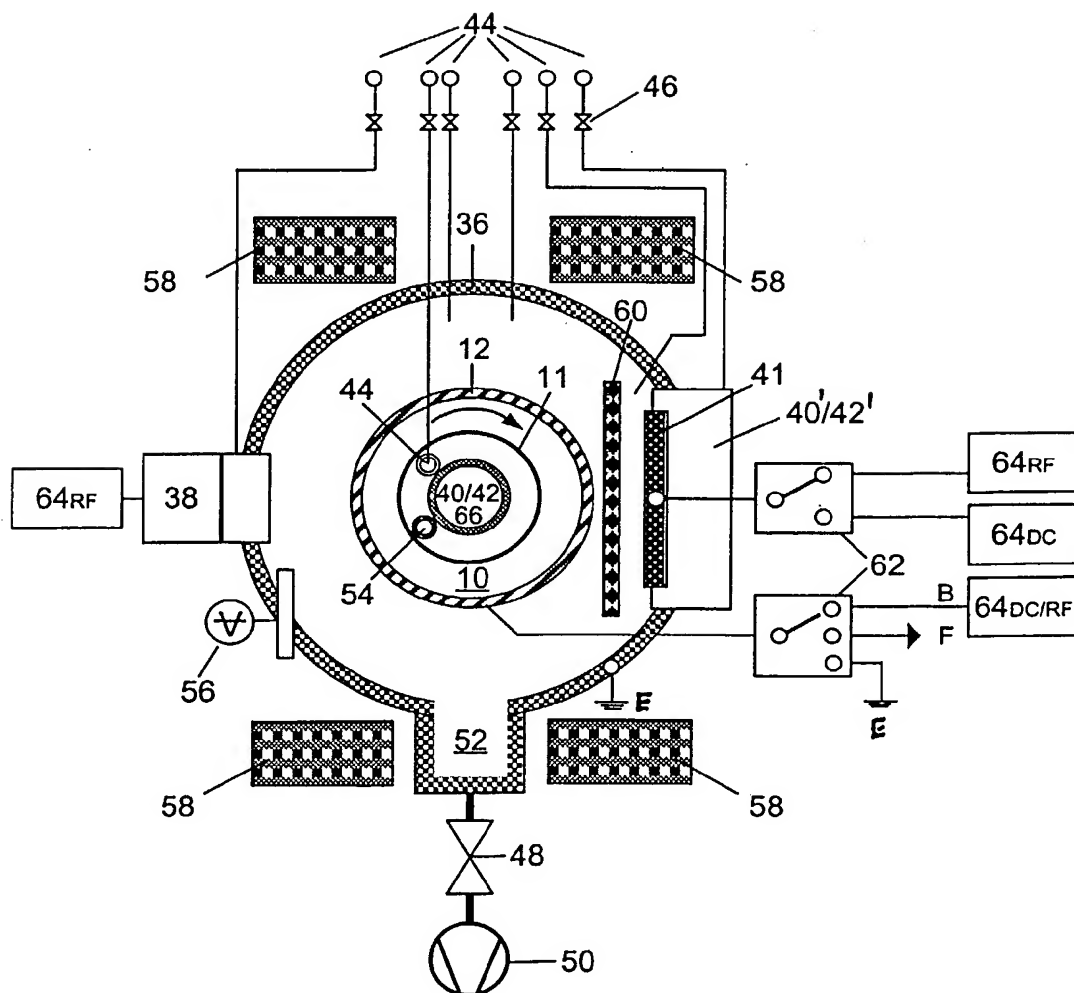
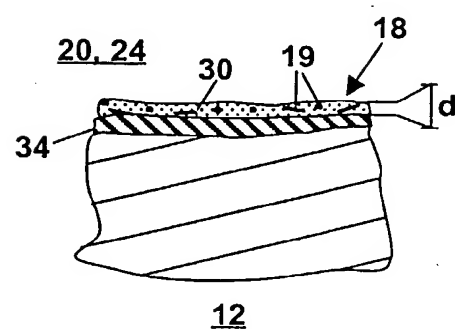
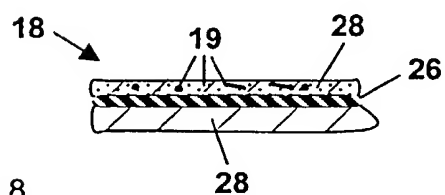
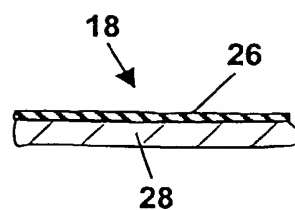
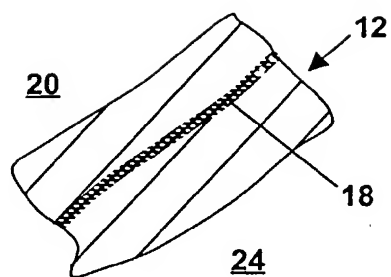


Fig. 5

2/2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 02/00229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 F17C1/16 F17C1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 F17C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 26 681 A (MARQUARDT NIELS) 23 December 1999 (1999-12-23) column 1, line 14 - line 22 column 2, line 4 - line 7 column 3, line 37 - line 44 ---	1-10
X	EP 0 300 931 A (HEMBERT CLAUDE LEON) 25 January 1989 (1989-01-25) column 3, line 9 - line 51 ---	1,2,4,6, 7
X	US 4 073 400 A (BROOK GREVILLE BERTRAM ET AL) 14 February 1978 (1978-02-14) column 2, line 38 - line 57; claims 1-5; example 1 column 4, line 12 - line 15 --- -/--	1,2,4,5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 July 2002

Date of mailing of the international search report

25/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertin-van Bommel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 02/00229

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 66939 A (RAUFOSS COMPOSITES AS ;SANDMARK RAGNAR (NO)) 9 November 2000 (2000-11-09) page 4, line 14 - line 36; claim 1 page 7, line 3 - line 13 -----	1,4,7
X	DE 38 21 852 A (DIEHL GMBH & CO) 22 February 1990 (1990-02-22) the whole document -----	1,4,5
X	US 3 921 844 A (WALLES WILHELM E) 25 November 1975 (1975-11-25) column 2, line 29 - line 40 column 3, line 28 - line 51 -----	1,4-7
A	EP 0 629 810 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 21 December 1994 (1994-12-21) abstract; claims; figures -----	1-10
A	MOSER E M ET AL: "Hydrocarbon films inhibit oxygen permeation through plastic packaging material" PREPARATION AND CHARACTERIZATION, ELSEVIER SEQUOIA, NL, vol. 317, no. 1-2, 1 April 1998 (1998-04-01), pages 388-392, XP004147688 ISSN: 0040-6090 the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 02/00229

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19826681	A	23-12-1999	DE 19826681 A1	23-12-1999
EP 0300931	A	25-01-1989	FR 2618524 A1	27-01-1989
			FR 2632051 A1	01-12-1989
			AT 67834 T	15-10-1991
			AU 618009 B2	12-12-1991
			AU 1921688 A	27-01-1989
			BR 8803635 A	08-02-1989
			CA 1326832 A1	08-02-1994
			CN 1031273 A ,B	22-02-1989
			DE 3865135 D1	31-10-1991
			DK 392588 A	22-01-1989
			EP 0300931 A1	25-01-1989
			ES 2026682 T3	01-05-1992
			FI 883436 A ,B,	22-01-1989
			GR 3003061 T3	17-02-1993
			HU 50522 A2	28-02-1990
			MX 170112 B	09-08-1993
			NO 883221 A ,B,	23-01-1989
			NZ 225472 A	26-03-1991
			RU 2021554 C1	15-10-1994
			US 4925044 A	15-05-1990
			JP 1299400 A	04-12-1989
			JP 2888843 B2	10-05-1999
US 4073400	A	14-02-1978	GB 1495259 A	14-12-1977
			DE 2551590 A1	20-05-1976
			FR 2291446 A1	11-06-1976
WO 0066939	A	09-11-2000	NO 992095 A	30-10-2000
			AU 4438700 A	17-11-2000
			EP 1204833 A1	15-05-2002
			WO 0066939 A1	09-11-2000
DE 3821852	A	22-02-1990	DE 3821852 A1	22-02-1990
US 3921844	A	25-11-1975	US 3828960 A	13-08-1974
			US 3916048 A	28-10-1975
			US 3856172 A	24-12-1974
			US 3993811 A	23-11-1976
			AU 6200273 A	01-05-1975
			BE 807107 A1	09-05-1974
			CA 985646 A1	16-03-1976
			CH 561531 A5	15-05-1975
			DE 2355250 A1	16-05-1974
			DK 143587 B	14-09-1981
			FR 2206245 A1	07-06-1974
			GB 1439475 A	16-06-1976
			IT 997790 B	30-12-1975
			JP 1101644 C	25-06-1982
			JP 49134483 A	24-12-1974
			JP 56043859 B	15-10-1981
			NL 7315134 A	14-05-1974
			SE 400023 B	13-03-1978
EP 0629810	A	21-12-1994	US 5386706 A	07-02-1995
			BR 9402377 A	17-01-1995
			CA 2125519 A1	11-12-1994

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 02/00229

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0629810	A	CN 1100801 A	29-03-1995
		DE 69409161 D1	30-04-1998
		DE 69409161 T2	17-09-1998
		EP 0629810 A1	21-12-1994
		ES 2114089 T3	16-05-1998
		JP 2694602 B2	24-12-1997
		JP 7019400 A	20-01-1995
		KR 165568 B1	01-12-1998
<hr/>			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 F17C1/16 F17C1/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 F17C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 26 681 A (MARQUARDT NIELS) 23. Dezember 1999 (1999-12-23) Spalte 1, Zeile 14 - Zeile 22 Spalte 2, Zeile 4 - Zeile 7 Spalte 3, Zeile 37 - Zeile 44 ---	1-10
X	EP 0 300 931 A (HEMBERT CLAUDE LEON) 25. Januar 1989 (1989-01-25) Spalte 3, Zeile 9 - Zeile 51 ---	1,2,4,6, 7
X	US 4 073 400 A (BROOK GREVILLE BERTRAM ET AL) 14. Februar 1978 (1978-02-14) Spalte 2, Zeile 38 - Zeile 57; Ansprüche 1-5; Beispiel 1 Spalte 4, Zeile 12 - Zeile 15 --- -/--	1,2,4,5

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie*** Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :**

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Juli 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/07/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertin-van Bommel, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 66939 A (RAUFOSS COMPOSITES AS ;SANDMARK RAGNAR (NO)) 9. November 2000 (2000-11-09) Seite 4, Zeile 14 - Zeile 36; Anspruch 1 Seite 7, Zeile 3 - Zeile 13 ----	1,4,7
X	DE 38 21 852 A (DIEHL GMBH & CO) 22. Februar 1990 (1990-02-22) das ganze Dokument ----	1,4,5
X	US 3 921 844 A (WALLES WILHELM E) 25. November 1975 (1975-11-25) Spalte 2, Zeile 29 - Zeile 40 Spalte 3, Zeile 28 - Zeile 51 ----	1,4-7
A	EP 0 629 810 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 21. Dezember 1994 (1994-12-21) Zusammenfassung; Ansprüche; Abbildungen ----	1-10
A	MOSER E M ET AL: "Hydrocarbon films inhibit oxygen permeation through plastic packaging material" PREPARATION AND CHARACTERIZATION, ELSEVIER SEQUOIA, NL, Bd. 317, Nr. 1-2, 1. April 1998 (1998-04-01), Seiten 388-392, XP004147688 ISSN: 0040-6090 das ganze Dokument -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 02/00229

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19826681 A	23-12-1999	DE 19826681 A1	23-12-1999
EP 0300931 A	25-01-1989	FR 2618524 A1	27-01-1989
		FR 2632051 A1	01-12-1989
		AT 67834 T	15-10-1991
		AU 618009 B2	12-12-1991
		AU 1921688 A	27-01-1989
		BR 8803635 A	08-02-1989
		CA 1326832 A1	08-02-1994
		CN 1031273 A ,B	22-02-1989
		DE 3865135 D1	31-10-1991
		DK 392588 A	22-01-1989
		EP 0300931 A1	25-01-1989
		ES 2026682 T3	01-05-1992
		FI 883436 A ,B,	22-01-1989
		GR 3003061 T3	17-02-1993
		HU 50522 A2	28-02-1990
		MX 170112 B	09-08-1993
		NO 883221 A ,B,	23-01-1989
		NZ 225472 A	26-03-1991
		RU 2021554 C1	15-10-1994
		US 4925044 A	15-05-1990
		JP 1299400 A	04-12-1989
		JP 2888843 B2	10-05-1999
US 4073400 A	14-02-1978	GB 1495259 A	14-12-1977
		DE 2551590 A1	20-05-1976
		FR 2291446 A1	11-06-1976
WO 0066939 A	09-11-2000	NO 992095 A	30-10-2000
		AU 4438700 A	17-11-2000
		EP 1204833 A1	15-05-2002
		WO 0066939 A1	09-11-2000
DE 3821852 A	22-02-1990	DE 3821852 A1	22-02-1990
US 3921844 A	25-11-1975	US 3828960 A	13-08-1974
		US 3916048 A	28-10-1975
		US 3856172 A	24-12-1974
		US 3993811 A	23-11-1976
		AU 6200273 A	01-05-1975
		BE 807107 A1	09-05-1974
		CA 985646 A1	16-03-1976
		CH 561531 A5	15-05-1975
		DE 2355250 A1	16-05-1974
		DK 143587 B	14-09-1981
		FR 2206245 A1	07-06-1974
		GB 1439475 A	16-06-1976
		IT 997790 B	30-12-1975
		JP 1101644 C	25-06-1982
		JP 49134483 A	24-12-1974
		JP 56043859 B	15-10-1981
		NL 7315134 A	14-05-1974
		SE 400023 B	13-03-1978
EP 0629810 A	21-12-1994	US 5386706 A	07-02-1995
		BR 9402377 A	17-01-1995
		CA 2125519 A1	11-12-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 02/00229

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0629810 A		CN 1100801 A	29-03-1995
		DE 69409161 D1	30-04-1998
		DE 69409161 T2	17-09-1998
		EP 0629810 A1	21-12-1994
		ES 2114089 T3	16-05-1998
		JP 2694602 B2	24-12-1997
		JP 7019400 A	20-01-1995
		KR 165568 B1	01-12-1998
<hr/>			